Über den spektroskopischen Nachweis von Edelgasen in Stickstoff

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Sadrettin Hűsnű Tunakan

aus Istanbul

1938

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

1. Gutachter: Professor Dr. M. Czerny.

2. Gutachter: Professor Dr. E. Madelung.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. Mai 1938.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

ÜBER DEN SPEKTROSKOPISCHEN NACHWEIS VON EDELGASEN IN STICKSTOFF.

Die ersten Versuche über den Nachweis von Edelgasen in Stickstoff gehen auf Collie und Ramsay[1]) zurück. Sie untersuchten He und Ar in N_2 und fanden als Grenze der Nachweisbarkeit in der positiven Glimmsäule einer Entladungsröhre für He und Ar 10 bzw. 37 Proz. Bekanntlich liegt hier die Schwierigkeit darin, daß bei diesen Gemischen die Spektren der Edelgase wegen ihrer hohen Anregungsspannungen sehr stark zurücktreten, sodaß bei kleinen Edelgaskonzentrationen nur noch das Stickstoffspektrum sichtbar bleibt. Jedoch hängen die Grenzen der Nachweisbarkeit sehr stark von der Art der Entladungsform und äußeren Anregungsbedingungen ab, sodaß es durch eine geeignete Wahl derselben möglich ist, sie stark zu verändern. So konnte z. B. Lilienfeld[2]) durch Parallelschalten seiner Spetralröhre zur Selbstinduktion eines Schwingungskreises die in N_2 nachweisbaren He- und Ar-Konzentrationen bis auf 0,7 bzw. 0,9 Proz. herabsetzen. Eine andere Methode benutzten van Liempt und Visser, um Ar in N_2 nachzuweisen. Sie stellten bei der Untersuchung der Gasfüllungen von Glühbirnen fest, daß die Anregung im negativen Glimmlichte rings um eine drahtförmige Kathode für den Nachweis von Ar in N_2 sehr geeignet ist.

Hier wurde versucht, eine Entladungsform zu finden, die den Nachweis von Edelgasen in Stickstoff bis zu sehr kleinen Konzentrationen gestattete und auch für quantitative Untersuchungen geeignet war.

---

[1]) N. Collie u. W. Ramsay, Proc. Roy. Soc. 59. S. 257—270. 1896.

[2]) J. E. Lilienfeld, Ann. d. Phys. 16. S. 931—942. 1905.

[3]) J. A. M. van Liempt und S. H. R. Visser, Recueil des Travarx Chimiques des Pays-Bas 53. S. 1084—1086. 1934.

Die Apparatur.

Die Fig. 1 gibt die für die Untersuchung der verschiedenen Entladungsformen benutzte Glasapparatur schematisch wieder. Sie gestattete, Gasgemische in beliebigen Konzentrationen herzustellen.

Die Reservoire für Stickstoff, Helium, Neon und Argon[4]) waren alle für sich über zwei Schleusen an dem Mischgefäß K angeschlossen. Für jedes Gas war zwischen den beiden Schleusen noch ein zweites Reservoir R_1, R_2, R_3 bzw. R_4 angeschlossen, das dazu diente, vor der in das Gefäß K führenden Schleuse einen geeigneten Gasdruck zu halten, da der Druck in dem Hauptreservoir im allgemeinen zu hoch war. Diese Reservoire hatten alle annähernd das gleiche Volumen von ca. 200 ccm. R_1 war eine Kugel; R_2, R_3, R_4 bildeten Rohre von 3 cm Durchmesser, die an beiden Enden mit massiven zylindrischen Magnesiumelektroden versehen waren, sodaß in ihnen die Edelgase auf ihre Reinheit geprüft und nötigenfalls auch durch Zerstäubung der Elektroden gereinigt werden konnten. Bei Helium war vor R_2 noch ein Kohlegefäß eingeschaltet, das mit einem Hahn von R_2 abgetrennt werden konnte und über einen zweiten Hahn mit der Hauptpumpenleitung in Verbindung stand. Die Kohle diente ebenfalls zur Reinigung des Heliums; sie wurde unter Pumpen ausgeheizt und beim Hindurchlassen des Gases mit flüssiger Luft gekühlt. Das Mischgefäß K war eine Kugel von 2 l Inhalt. Von ihm führte eine zweite Leitung über einen entsprechend großen Hahn H_1 und eine Hg-Falle F_1 zu einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe. Zur Messung der Gasdrucke in K diente ein Mac Leodsches Manometer, dessen Meßbereich sich von 6 bis $1 \cdot 10^{-5}$ mm Hg erstreckte. Das Manometer stand über eine Hg-Falle F_2 und eine Schleuse S mit dem Mischgefäß in Verbindung. Nach der Schleuse S führte eine Leitung über die Hähne H_2 und H_3 zur Hauptpumpenleitung. Die Entladungsröhre wurde über eine Ausfriertasche F_3 zwischen

[4]) Die benutzten Edelgase waren spektralrein. Sie wurden freundlicherweise von der Griesheimer Autogen-Verkaufsgesellschaft m. b. H. kostenlos zur Verfügung gestellt.

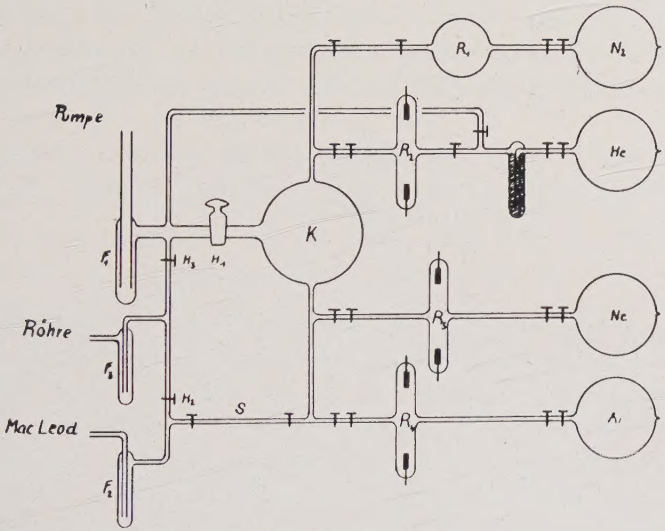

Fig. 1. Die Apparatur.

H_2 und H_3 angeschlossen. So konnten Entladungsröhre und Mac Leod von dem Mischgefäß abgetrennt und für sich evakuiert werden. Die Schleuse S diente dann zur Füllung der Röhre mit den gewünschten Gasdrucken.

Die Gefäße F_1, F_2, F_3 wurden im Betrieb mit flüssiger Luft gekühlt. Das Gefäß F_3, das unmittelbar vor der Röhre eingeschaltet war, diente dazu, die aus den Fettdichtungen der Hähne stammenden Kohlenwasserstoffe festzuhalten.

Zur Herstellung reinen Stickstoffs wurde die von Thiede[5]) angegebene Methode benutzt. An das Reservoir für N_2 wurde ein Kolben aus Jenaer Glas angeschlossen, der eine genügende Menge von chemisch reinem NaN_3 enthielt und elektrisch heizbar war. Das Reservoir und Kolben konnten durch eine besondere Pumpenleitung evakuiert werden. Das Salz wurde zunächst längere Zeit auf einer Temperatur von ca. 250° gehalten, damit es die letzten Spuren von Wasserdampf und anderen Gasen abgeben

[5]) E. Thiede, Chemische Berichte 49. S. 1742. 1916.

konnte. Erst dann wurde es auf die zum Zerfall notwendige Temperatur von 320° gebracht. Nachdem das Azid zerfallen und das Gas in das Reservoir geströmt war, wurde der Heizkolben abgezogen.

Der nach dieser Methode gewonnene Stickstoff war sehr rein und hauptsächlich argonfrei, was für die Untersuchung der Ar-N_2-Gemische von Wichtigkeit war.

Herstellung der Gemische.

Die Edelgasdrucke in den Reservoiren R_2, R_3 und R_4 betrugen 1—2 cm Hg, die zugehörigen in das Mischgefäß führenden Schleusen hatten alle annähernd das gleiche Volumen. Der Stickstoffdruck in R_1 betrug 10—20 cm Hg und die zugehörige Schleuse hatte ungefähr das vierfache Volumen einer Edelgasschleuse. Zur Herstellung einer Mischung von zwei Komponenten wurden erst die Drucke bestimmt, die je eine Schleuse der betreffenden Gase im Mischgefäß ergaben. Damit war es möglich, durch eine geeignete Anzahl von beiden Schleusen, jedes gewünschte Gemisch annähernd herzustellen. Mir kam es nicht darauf an, ein bestimmtes Gemisch mit großer Annäherung herzustellen, sondern das Mischungsverhältnis eines Gemisches möglichst genau zu kennen. Für diesen Zweck wurden das Mischgefäß und angeschlossenes Mac Leod auf Hochvakuum gepumpt, mit einer Schleuse des betreffenden Edelgases gespült und wieder evakuiert. Dann wurde eine bestimmte Menge Edelgas hineingelassen, der Druck gemessen und für das herzustellende Gemisch nötige Menge Stickstoff hinzugelassen und der Gesamtdruck bestimmt. Aus diesen beiden Drucken ergab sich das Mischungsverhältnis.

Der Gesamtdruck der Gemische betrug im allgemeinen 1—2 mm Hg. So war z. B. der Partialdruck des Edelgases bei einem 0,1 prozentigen Gemisch größenordnungsgemäß $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg und konnte mit dem zur Verfügung stehenden Mac Leod mit genügend großer Genauigkeit gemessen werden.

Nachdem ein Gemisch hergestellt war, wurde das Mac Leod von dem Mischgefäß abgetrennt und mit seinem Inhalt die Röhre gespült, die während der Herstellung des Gemisches schon eva-

kuiert war. Röhre und angeschlossenes Mac Leod wurden evakuiert, der Hahn H_3 zur Pumpe geschlossen, und die Röhre über die Schleuse S mit dem gewünschten Druck gefüllt.

Vorversuche.

Zur Untersuchung der einzelnen Entladungsformen wurden speziell Ar-N_2-Gemische benutzt. Bei allen der durchgeführten Versuche kam es darauf an, erstens einmal eine bestimmte Entladungsform auf die Frage der Nachweisempfindlichkeit hin zu prüfen und zweitens diejenigen Linien herauszusuchen, die bei der vorliegenden Konzentration am stärksten angeregt wurden. Dabei wurden auch die äußeren Anregungsbedingungen und der Druck variiert.

Zur Untersuchung des ultravioletten Spektralgebietes stand ein Hilger-Quarzspektograph zur Verfügung. Für das sichtbare und ultraviolette Gebiet wurde vorerst ein kleiner Glasspektograph der Fa. Franz Schmidt und Haensch verwendet.

Zuerst wurde die Anregung im negativen Glimmlicht untersucht. Für diesen Zweck diente ein Rohr mit einer zylindrischen Hohlkathode aus Aluminium, der gegenüber in genügendem Abstand ein Planfenster aus Quarz angekittet war. Das Rohr wurde von einem Gleichrichter mit 5 kV Maximalspannung mit einer Stromstärke von ca. 10 mA betrieben. Der Druck dabei betrug 0,3 mm Hg. Es stellte sich heraus, daß bei Konzentrationen um 5 Proz. Ar keine Linien des Argon I-Spektrums mehr, wohl aber einige Linien des Argon II-Spektrums im Gebiet 4500 bis 5000 ÅE, darunter sehr stark die Linie 4765, auftraten. Die Intensität dieser Linien fiel mit abnehmender Ar-Konzentration stark ab, wie eine subjektive Betrachtung der Aufnahmen zeigte. Während z. B. bei 5 Proz. Ar und 95 Proz. N_2 über 10 Linien leicht feststellbar waren, so waren es bei 2 Proz. Ar und 98 Proz. N_2, soweit sie unter den N_2-Banden bei der kleinen Dispersion des Apparates erkannt werden konnten, nur noch die Linien 4545, 4590, 4765, 4806, 4880, 4972; und bei ca. 0,5 Proz. Ar verschwand auch schon die sonst stärkste Linie 4765. Die Grenze der Nach-

weisbarkeit hing auch von dem Druck des Gemisches ab und eine Druckerniedrigung war zugunsten der Nachweisbarkeit.

Auch durch Parallelschalten einer Leidener Flasche zu einer Röhre mit einfachen Aluminiumelektroden, die aus Gründen der Lichtstärke zwischen den Elektroden zu einer Kapillaren verengt war, konnten bei gleichen Ar-Konzentrationen die gleichen Funkenlinien nachgewiesen werden.

Weiter wurde die Anregung der Gemische in engen Kapillaren in dem ganzen Bereich von 2500—8500 ÅE untersucht. Hierzu wurde eine Röhre von der in Fig. 2 angegebenen Form mit einer Kapillaren von 1 mm Innendurchmesser benutzt. Gegenüber dem einen Ende der Kapillaren war eine Kugel geblasen, die eine einwandfreie Abbildung gestattete. Die Anregung erfolgte durch auf 5 kV transformierte Netzspannung.

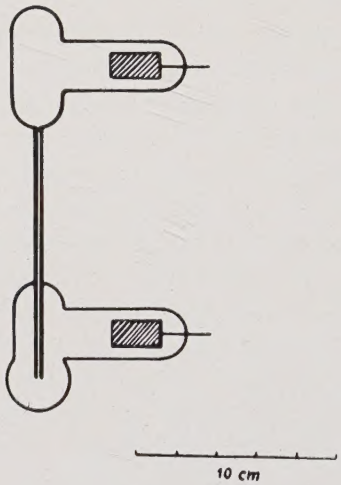

Fig. 2.

Im ultravioletten und sichtbaren Gebiet konnten bei kleinen Konzentrationen (unter 5 Proz.) keine Argonlinien festgestellt werden. Die Ultrarotaufnahmen wurden mit dem Glasspektrographen auf Agfa-Infrarot 800-Platten gemacht. Sie zeigten bis zu einer Ar-Konzentration von 3 Proz. im Bereich 7500—8000 ÅE

unter den N_2-Banden zwei stark geschwärzte Linien, die als (7503, 7514) und (8104, 8115) identifiziert wurden und wegen der geringen Dispersion des Apparates nicht aufgelöst waren. Daher schien es lohnend, dieses Gebiet einmal genau zu untersuchen.

Diese Untersuchung wurde mit einem Gitterspektrographen unternommen, der aus einem kleinen Planreflexionsgitter (4,5 · 3 cm und 568 Striche pro mm) und einem Hohlspiegel (80 cm Brennweite) nach der Autokollimationsmethode zusammengestellt war. Die Dispersion des Apparates betrug in erster Ordnung ca. 22 ÅE pro mm. Wegen der geringeren Lichtstärke wurde die Kapillare der Entladungsröhre senkrecht zum Spalt gestellt und von einem Ende auf ihn abgebildet (end on).

Es wurden eine Reihe von Ar-N_2-Gemischen in abgestuften Konzentrationen hergestellt und ihre Spektren im Gebiet 7000 bis 8500 ÅE auf Agfa-Infrarot 800-Platten photographiert. Der Druck in der Röhre betrug bei jeder Aufnahme 0,5 mm Hg, die Belichtungszeit 3 Min. Die Aufnahmen zeigten, daß alle starke Ar-Linien in diesem Gebiet ($1s_i - 2p_k$)- Kombinationen, angeregt wurden und bis zu Konzentrationen von 0,1 Proz. Ar zu verfolgen waren. Daraufhin wurden noch Röhren mit 2, 0,5, 0,3 mm Kapillaren an die Apparatur angeschlossen und die gleichen Gemische auch in ihnen untersucht. Es zeigte sich, daß bei sonst gleichen Anregungsbedingungen mit enger werdender Kapillare die N_2-Banden sehr stark zurücktraten und dagegen die Intensität der Ar-Linien stark anstieg. So war es möglich, mit einer Kapillaren von 0,5 mm Durchmesser bei einer Ar-Konzentration von 10 Proz. alle die starken Ar-Linien in diesem Gebiet mit normaler Schwärzung zu erhalten, ohne daß die N_2-Banden überhaupt noch auf der Platte zu erkennen waren.

Die Fig. 3 gibt vier Aufnahmen des gleichen 10-prozentigen Ar-N_2-Gemisches in vier verschiedenen Röhren, die nebeneinander an die Apparatur angeschlossen waren. Der Spektralapparat war mit der abbildenden Linse auf Schienen verschiebbar angeordnet, sodaß die Aufnahmen unmittelbar nacheinander gemacht wurden. Von unten nach oben sind die ersten drei Aufnahmen der Reihe nach mit Kapillaren von 0,5, 1 und 2 mm; die vierte mit einem

weiten Rohr von ca. 1,5 cm Durchmesser gemacht. Die vier mit einem Stufenabschwächer aufgenommenen Spektren lassen die oben beschriebene Wirkung der enger werdenden Kapillaren deutlich erkennen.

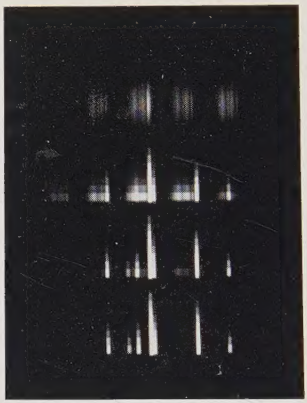

Fig. 3. Unterdrückung der N_2-Banden in engen Kapillaren. Von unten nach oben, Spektren eines 10-prozentigen Ar-N_2-Gemisches im Gebiet 7300—7800 ÅE in drei Röhren mit Kapillaren von 0,5, 1 und 2 mm Innendurchmesser und einem weiten Rohr von 1,5 cm Durchmesser.

Nun lag die Vermutung nah, daß auch bei Ne-N_2-Gemischen die entsprechenden Ne-Linien mit der gleichen Empfindlichkeit auftreten würden. Die durchgeführten Versuche bestätigten diese Annahme. Bei Helium wurden die sichtbaren Linien untersucht, die auch eine große Nachweisempfindlichkeit in Stickstoff zeigten.

Es war also mit dieser Methode möglich, die Edelgase bis zu sehr kleinen Konzentrationen in Stickstoff nachzuweisen. Nun wurden diese Gemische noch einmal in systematischer Weise untersucht.

Der Nachweis von Argon in Stickstoff.

Für die genaue Untersuchung der Ar-N_2-Gemische wurde eine Röhre von der in Fig. 2 angegebenen Form mit einer Kapillaren von 0,5 mm Durchmesser benutzt, die hier ebenfalls mit Wechselspannung betrieben wurde. Zur Regelung der Stromstärke

war ein Widerstand von $1 \cdot 10^6$ Ohm vorgeschaltet; sie betrug dabei ca. 5 mA. Vor den Aufnahmen wurden die Elektroden solange ausgeheizt, bis sie keine Gase mehr abgaben. Zur Kontrolle wurde die Röhre mit Stickstoff gefüllt und längere Zeit belastet. Aus dem Nichtauftreten der Wasserstofflinien — die ja in einem Rohr mit Innenelektroden als Verunreinigung in erster Linie auftreten — konnte auf eine restlose Entgasung der Röhre geschlossen werden. Es wurden eine Reihe von Gemischen mit 10 bis 0,1 Proz. Ar-Gehalt hergestellt und ihre Spektren im Gebiet 7000—8500 ÅE auf Agfa-Infrarot 800-Platten photographiert. Bei jeder Aufnahme betrug der Druck in der Röhre 0,5 mm Hg, die Belichtungszeit 3 Min. Dieser für eine Entladung mit Innenelektroden verhältnismäßig niedrige Druck wurde wegen des besonders starken Auftretens der Edelgaslinien bei kleineren Drucken gewählt. Durch zahlreiche Aufnahmeserien konnte festgestellt werden, daß bis zu Konzentrationen von 1 Proz. Ar alle die folgenden Linien sichtbar waren: 7384, 7504, 7515, 7635, 7724, 7948, 8006, 8015, 8104, 8115, 8266, 8408, 8425. Bei einer Ar-Konzentration von 0,4 Proz. blieben von ihnen 7504, 7515, 7635, 7948, 8006, 8015, 8104 übrig und bei einem Gemisch von 0,1 Proz. Ar und 99,9 Proz. N_2 konnten nur noch die Linien 7504, 7635 festgestellt werden. Das Verschwinden einer Linie konnte nicht sehr genau festgestellt werden. Es war möglich, eine gerade verschwundene Linie durch längere Belichtung noch zu erhalten. Eine starke Überbelichtung der Platte war aber auch nicht geeignet, weil dann schon die N_2-Banden störend wurden.

Der Nachweis von Neon in Stickstoff.

Es wurden Ne-N_2-Gemische mit 20 bis 0,1 Proz. Ne-Gehalt in derselben Röhre und unter den gleichen Bedingungen wie bei dem Argonnachweis untersucht. Für die Aufnahmen wurden feinkörnige Agfa-Isopan-Platten benutzt. Die Belichtungszeit betrug bei jeder Aufnahme 5 Min. Es traten folgende Linien auf: 5852, 5882, 5945, 5975, 6030, 6074, 6096, 6143, 6164, 6217, 6266, 6305, 6334, 6383, 6402, 6506. Von ihnen waren 6030, 6217, 6305, 6383 bei einer Konzentration von 5 Proz. Ne; 5975, 6506

bei 2,5 Proz. Ne; 5882, 5945, 6074, 6266, 6334, 6402 bei 1 Proz. Ne noch zu erkennen. Die drei Linien 5852, 6096, 6143 konnten bis 0,1 Proz. Ne gut verfolgt werden.

In diesem Gebiet wurden auch Gittetaufnahmen in zweiter Ordnung gemacht. Die N_2-Banden störten aber trotz der großen Dispersion des Apparates erheblich, sodaß das Verschwinden einer Linie mit abnehmender Ne-Konzentration in engen Grenzen nicht sehr genau angegeben werden konnte.

Der Nachweis von Helium in Stickstoff.

Die Aufnahmen wurden unter genau den gleichen Bedingungen gemacht wie bei Ar und Ne. Bei den benutzten Agfa-Isopan-Platten betrug die Belichtungszeit bei jeder Aufnahme 5 Min. Es traten alle sichtbare He-Linien auf. Die Linie 5876 war bei allen Aufnahmen die stärkste und konnte bis zu einer Konzentration von 0,1 Proz. He verfolgt werden. Die Linie 6678 verschwand schnell; dagegen konnten die Linien 4922 und 4713 bis 1,5 Proz. He und 5016, 4472 bis 0,5 Proz. verfolgt werden. Hier war es ebenfalls, wegen der allgemeinen Schwärzung des Plattenkornes durch die N_2-Banden, nicht möglich, das Verschwinden einer Linie genau festzustellen.

Die Frage der Möglichkeit einer Aussage über die quantitative Zusammensetzung der Gemische.

Die bis jetzt benutzte Entladungsform gestattete, sehr kleine Mengen von Edelgasen in Stickstoff nachzuweisen, war aber nicht geeignet, um quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Gemische zu geben. Denn die auftretenden Edelgaslinien waren fast alle bis zu sehr kleinen Konzentrationen noch sichtbar, sodaß nur unterhalb diesen Konzentrationsgrenzen aus dem Verschwinden einer Linie auf eine bestimmte Zusammensetzung geschlossen werden könnte. Anderseits war hier auch nicht möglich, die Intensität der Edelgaslinien bei einem Gemisch zur Bestimmung der vorliegenden Konzentration zu benutzen; denn dies setzte eine genaue Reproduzierbarkeit der Linienintensität voraus, was bei der bisherigen Entladungsform nicht ganz erfüllt war.

Hier störten in erster Linie die Metallelektroden, die ja trotz aller Sorgfalt durch Abgabe von Fremdgasen die Gemische verunreinigen und damit die Intensität der Edelgaslinien stark beeinflussen könnten. Zweitens war bei den angegebenen Drucken die Entladung in der Röhre nicht mehr ganz konstant und die Elektroden zerstäubten sehr leicht, was auch von Einfluß auf die Linienintensität sein könnte. Daher wurde dazu übergegangen, die Hochfrequenzentladung mit Außenelektroden in engen Kapillaren auf die Frage der Nachweisbarkeit und Reproduzierbarkeit der Linienintensität hin zu untersuchen.

Die Hochfrequenzentladung in engen Kapillaren.

Für diesen Zweck diente ein kleiner Kurzwellensender, bestehend aus einer $^1/_2$ kW-Senderöhre, einem regelbaren Platten-

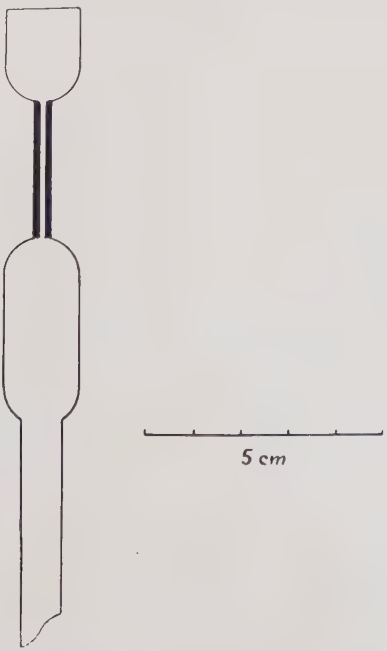

Fig. 4. Quarzrohr von 1,6 cm Innendurchmesser mit einer Kapillaren von 3 cm Länge und 1 mm Innendurchmesser.

kondensator und einer kurzen Kupferspirale als Induktivität in Dreipunktschaltung. Die Gleichspannung hierfür lieferte ein 4 kV-Transformator mit zwei Gleichrichterröhren in Doppelwegschaltung. Zur Anregung der Gemische wurde eine Wellenlänge von ca. 20 m benutzt. Dabei ließ sich im Hochfrequenzkreis leicht eine Stromstärke von mehr als 10 Amp. erreichen, ohne die Senderöhre voll zu belasten.

Die Fig. 4 gibt die Form der benutzten Röhre wieder. Sie wurde nach einigen Versuchen mit Röhren aus Duran- und Supremaxglas aus Quarz hergestellt, da diese im Betrieb auf eine hohe Temperatur kamen und die Kapillaren beim Abkühlen sprangen.

Als Außenelektroden dienten zwei gut passende Nickelzylinder, die an beiden Enden der Kapillaren in gegenseitigem Abstand von 4 cm über das weite Rohr geschoben waren. Die Kapillare wurde parallel zum Spektrographenspalt abgebildet. Trotzdem waren die Belichtungszeiten kürzer als bei den Röhren mit Innenelektroden. Die Aufnahmen zeigten, daß auch hier die gleichen Edelgaslinien besonders stark hervortraten wie bei der Anregung mit Innenelektroden. Ihre Intensitäten waren weitgehend reproduzierbar, wie durch zahlreiche Aufnahmen festgestellt wurde, die unter Einhaltung gleicher Bedingungen mit einem bestimmten Gemisch nacheinander auf dieselbe Platte gemacht und photometriert wurden. So war es möglich, den Intensitätsabfall einzelner Linien in Abhängigkeit von der Konzentration zu bestimmen und die Linien herauszusuchen, die eine genügend große Konzentrationsempfindlichkeit hatten und damit zur Durchführung einer quantitativen Analyse geeignet waren.

Anordnung für die quantitative Analyse.

Um die Intensität der Linien bei verschiedenen Gemischen möglichst genau zu bestimmen, wurden ihre Spektren mit einem Spalt von 0.5 mm Breite und 8 mm Länge aufgenommen, vor dem ein Stufenabschwächer angebracht war[6]. Dieser hatte acht Stufen

[6]) Der Stufenabschwächer befand sich vor dem Spalt in einem Abstand von ca. 1 cm, entsprechend dem Astigmatismus des Apparates.

von je 1 mm Breite mit bekannten Schwächungskoeffizienten. Die Abbildung der Lichtquelle mußte so getroffen werden, daß die ohne Stufenabschwächer aufgenommenen Linien in ihrer ganzen Länge die gleiche Schwärzung zeigten. Dies wurde bei dem benutzten Gitterspektographen dadurch erreicht, daß die Kapillare der Quarzröhre parallel zum Spalt in einem Punkt zwischen Spalt und Spiegel abgebildet wurde. So erhielt man Spektrallinien von 0,5 mm Breite und 8 mm Länge, die in acht Streifen gestufter Intensität unterteilt waren, entsprechend den Schwächungskoeffizienten des Stufenabschwächers.

Der Stufenabschwächer wurde durch Zerstäubung einer Platinkathode in Wasserstoff auf einer Quarzplatte hergestellt. Für diesen Zweck diente ein besonderer Apparat. Die einzelnen Stufen waren so beschaffen, daß das Verhältnis der Durchlässigkeiten von zwei nacheinander folgenden Stufen 1,3—1,4 betrug. Dieser Wert hatte sich zur Aufnahme der Schwärzungskurven bei den benutzten Platten als besonders geeignet erwiesen.

Zur Eichung, d. h. Bestimmung der Schwächungskoeffizienten der einzelnen Stufen, für die untersuchten Wellenlängenbereiche wurde im sichtbaren Gebiet ein Polarisationsphotometer der Fa. Franz Schmidt und Haensch (Spektralphotometer nach König und Martens) verwendet. Die beiden Spalte des Apparates wurden von einer 1 kW-Projektionslampe durch eine Mattscheibe direkt beleuchtet. Die Spaltbreite betrug ca. $^1/_4$ mm. Der Stufenabschwächer befand sich unmittelbar vor dem einen Spalt und konnte mit einer Mikrometerschraube ablesbar verschoben werden. Bei jeder Stufe wurde auf die gleiche Helligkeit der beiden Felder eingestellt. Die zugehörigen Nicolstellungen ergaben die Winkel, deren Tangensquadrate den Durchlässigkeitswerten einzelner Stufen proportional waren.

Die Genauigkeit dieser Messung betrug ca. 1 Proz. Mit dieser Genauigkeit war es nicht möglich, eine Wellenlängenabhängigkeit der Schwächungskoeffizienten einzelner Stufen im Gebiet 5800—6400 ÅE festzustellen. Daher genügte eine Eichung für die Wellenlänge 6000 ÅE für die gelbe Helium- und die roten Neonlinien.

Zur Eichung des Stufenabschwächers für das Gebiet um 7500 ÅE wurde eine Thermosäule in Verbindung mit einem lichtstarken Glasspektrographen als Monochromator benutzt. Ein 0,5 mm breiter Spalt ließ nur den Bereich 7400—7600 ÅE auf die Thermosäule fallen. Die auftretenden Ströme wurden mit einem Galvanometer gemessen. Als Lichtquelle diente eine 1 kW-Projektionslampe, deren Faden auf den Spalt des Monochromators abgebildet wurde. Der Stufenabschwächer befand sich unmittelbar vor dem Spalt und konnte hier ebenfalls mit einer Mikrometerschraube ablesbar verschoben werden. Die bei den einzelnen Stufen erhaltenen Ausschläge des Galvanometers wurden proportional gesetzt zu den zugehörigen Durchlässigkeitswerten. Der Gesamtausschlag betrug bei einem Skalenabstand von ca. 4 m 21 cm. Die Messung wurde mehrmals wiederholt, da die Spannung an der Lampe sich während einer Messung ändern könnte. Die bei den verschiedenen Messungen erhaltenen Werte weichten höchstens um 1 Proz. voneinander ab. Innerhalb dieser Genauigkeitsgrenze stimmten die Schwächungskoeffizienten der einzelnen Stufen auch hier mit denen für die Wellenlänge 6000 ÅE überein.

Photometrie der Aufnahmen und Ermittelung der Intensitäten.

Die Aufnahmen wurden mit einem Mikrophotometer photometriert, das mit einer Vakuumphotozelle und einem Saitenelektrometer versehen war und weitgehend proportional arbeitete. So wurden für jede Linie acht Werte erhalten, die den verschiedenen Schwächungen des Stufenabschwächers entsprachen. Diese Werte, in Verbindung mit den zugehörigen Schwächungskoeffizienten, ergaben in logarithmischer Skala Schwärzungskurven, durch deren Horizontalabstand das Intensitätsverhältnis bestimmt war. Die Fig. 5 gibt drei solche Kurven für die Ne-Linie 5975 ÅE, die den Intensitäten dieser Linie bei Ne-Konzentrationen von 37,3, 22,7 und 11,0 Proz. in Stickstoff entsprechen.

Intensität der Edelgaslinien.

Um den Intensitätsverlauf der Edelgaslinien in Abhängigkeit von der Konzentration zu bestimmen, wurden von jedem Edelgas

mit Stickstoff Gemische hergestellt in Konzentrationen von 40 bis 1 Proz. Bei allen Aufnahmen waren die äußeren Anregungsbedingungen und der Druck in der Röhre genau die gleichen. Der letztere betrug 0,21 mm Hg. Für Ar-Gemische wurden Agfa Infrarot 750-Platten benutzt, da es besonders auf die Untersuchung der Linien 7504 und 7635 ankam. Für Ne- und He-Gemische mit Stickstoff wurden feinkörnige Agfa Isopan-Platten verwendet. Die

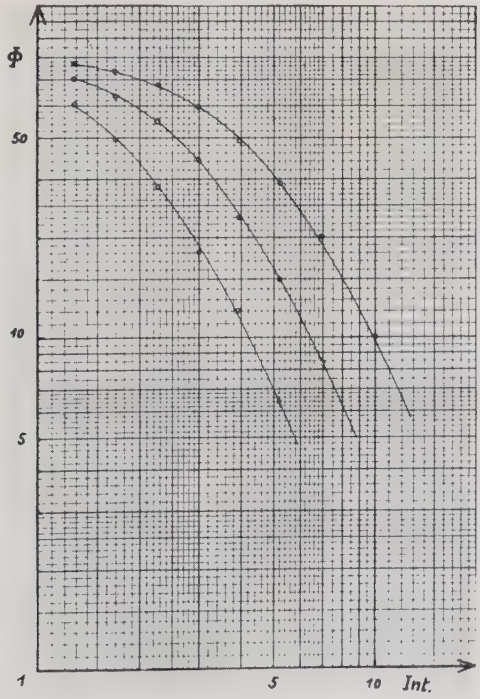

Fig. 5. Drei Schwärzungskurven für die Ne-Linie 5975 ÅE. (Als Ordinaten sind nicht die Schwärzungen, sondern einfach die bei der Photometrie erhaltenen Werte Φ aufgetragen.)

Belichtungszeiten wurden bei jeder Reihe von Aufnahmen mit größter Sorgfalt gleich gehalten. Sie betrugen für Ar-Gemische 3 Min., für Ne-Gemische 20 Min. und für He-Gemische 5 Min.

Alle Aufnahmen einer Serie wurden der Reihe nach auf die gleiche Platte gemacht, um den Einfluß der Entwickelung auszuschalten. Jedoch wurde bei der Entwickelung der Platten auf die gleiche Entwickelungszeit und Temperatur des Bades geachtet, damit ein Vergleich der verschiedenen Aufnahmeserien möglich war. Als Entwickler diente ein Hydrochinonentwickler. Die Aufnahmen wurden photometriert und die Intensitäten in der oben angegebenen Weise ermittelt.

Die Fig. 6 gibt die Intensitäten von fünf Ar-Linien bei sechs verschiedenen Konzentrationen. Um die Form des Intensitätsabfalles zu zeigen, sind bei jeder Linie die sechs Punkte einfach durch Geraden verbunden. Man sieht, daß die Linien 7504 und 7635 die größte Konzentrationsempfindlichkeit besitzen. Der Verlauf der beiden Kurven ist bis auf eine kleine Verschiebung fast gleich und ziemlich linear, sodaß schon die angegebenen sechs

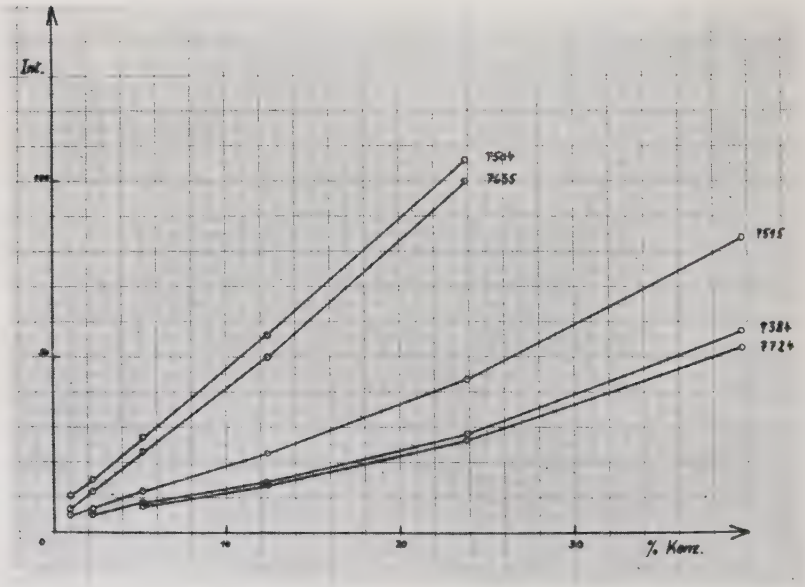

Fig. 6. Intensität der Ar-Linien.

Werte genügen würden, die Ar-Konzentration eines Gemisches innerhalb dieser Grenzen mit genügender Genauigkeit zu bestimmen.

Daß hier die Kurven alle zu hoch liegen und die Intensitätsachse oberhalb des Nullpunktes schneiden würden, liegt an der leichten kontinuierlichen Schwärzung des Plattenuntergrundes durch die N_2-Banden. Dies war, wie unten näher besprochen wird, von keinem Einfluß auf den Verlauf der Kurven.

In Fig. 7 sind die Intensitäten der Ne-Linien in der gleichen Weise dargestellt. Wie schon an einer früheren Stelle genannt wurde, waren hier die N_2-Banden viel stärker. Daher wurde bei den mit breitem Spalt aufgenommenen Spektren eine leichte, kontinuierliche Schwärzung des ganzen Plattenuntergrundes erhalten. Die Stärke dieser Schwärzung war an verschiedenen Stellen der Platte verschieden und schwankte, in der gleichen Intensitätsskala ausgedrückt wie bei den Figuren, zwischen 2 und 9. Die Änderung dieser Intensität mit der Konzentration an der gleichen Stelle

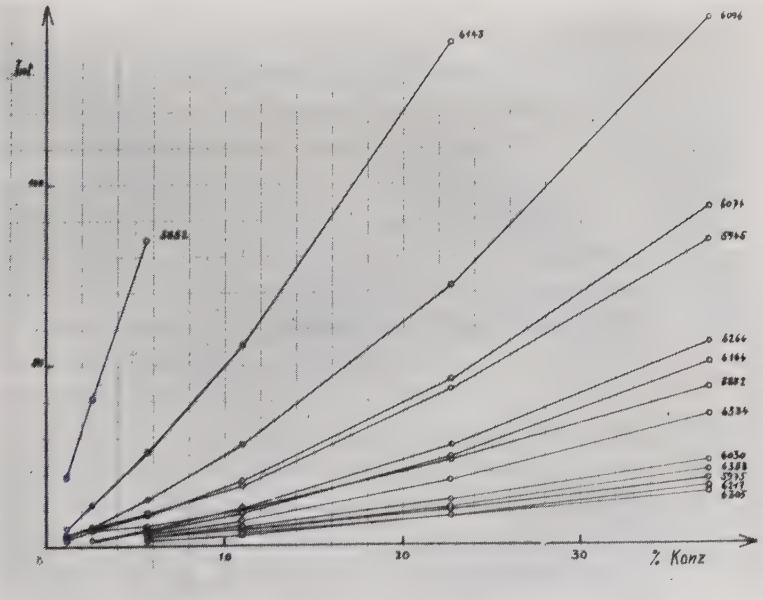

Fig. 7. Intensität der Ne-Linien.

des Spektrums war aber innerhalb den angegebenen Konzentrationen sehr klein und fiel unter die Fehlergrenze. Daher war diese kontinuierliche Schwärzung des Plattenuntergrundes von keinerlei Einfluß auf den Verlauf des gezeichneten Intensitätsabfalles; sie bewirkte nur eine kleine Verschiebung der die Intensität darstellenden Kurven. Um aber die Intensitäten einzelner Ne-Linien bei einer bestimmten Konzentration miteinander vergleichen zu können, war die Kenntnis dieser Verschiebung erforderlich. Sie konnte mit genügender Genauigkeit dadurch ermittelt werden, daß

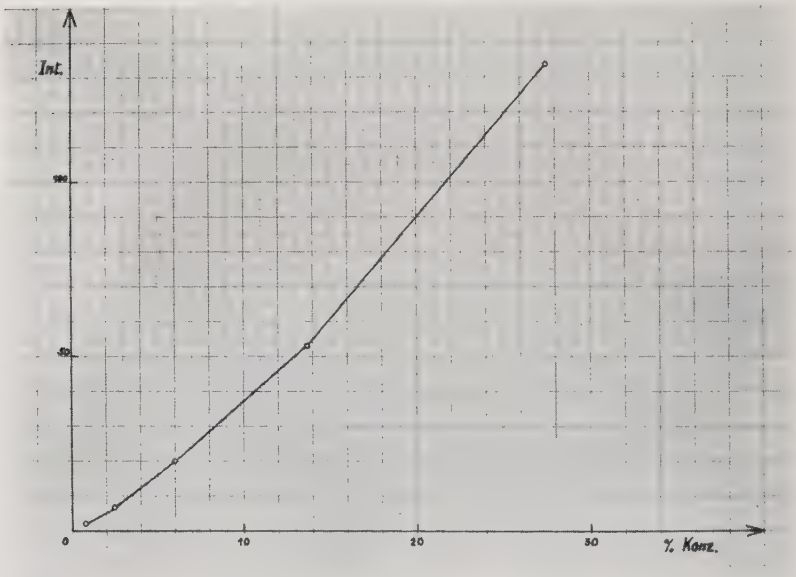

Fig. 8. Intensität der He-Linie 5876 ÅE.

die Schwärzung des Untergrundes unmittelbar neben den betreffenden Linien bestimmt wurde. Die Änderung der Schwärzung bei dieser kleinen Verschiebung war sehr klein, wie die Photometrie der reinen Stickstoffaufnahmen zeigte. In der Figur sind diese Verschiebungen berücksichtigt, sodaß die gezeichneten Punkte direkt die Intensitäten der Ne-Linien bei den vorliegenden

Konzentrationen geben. Man sieht, daß der Intensitätsabfall bei verschiedenen Linien sehr verschieden ist. Eine Gruppe von Linien (5975, 6030, 6217, 6305, 6383) zeigen einen sehr schwachen Intensitätsabfall, während die Linien 6096, 6143 und besonders 5852 eine große Konzentrationsempfindlichkeit besitzen. Die Linie 5852 ist so empfindlich, daß ihre Intensität bei größeren Konzentrationen nicht mehr ermittelt werden konnte, da wegen der starken Überbelichtung der Linie alle Stufen schon die maximale Schwärzung erreichten.

Unter den sichtbaren He-Linien wurde die Linie 5876 für quantitative Bestimmungen als die geeigneteste gefunden. Sie war bei kleinen Konzentrationen die einzige sichtbare und hatte eine große Konzentrationsempfindlichkeit, wie in Fig. 8 dargestellt ist.

ZUSAMMENFASSUNG.

Durch Anregung in engen Kapillaren mit Innen- und Außenelektroden konnten die Edelgase Ar, Ne und He bis zu Konzentrationen von 0,1 Proz. in N_2 nachgewiesen werden. Die Grenze der Nachweisbarkeit war hauptsächlich durch den Durchmesser der benutzten Kapillaren gegeben. Auch eine Druckerniedrigung war zugunsten der Nachweisbarkeit. Die Hochfrequenzanregung zeichnete sich noch dadurch aus, daß bei ihr die Linienintensität genau reproduzierbar war. Sie wurde daher auch für quantitative Bestimmungen als sehr geeignet gefunden.

Die Arbeit wurde in den Jahren 1936 und 1937 am Physikalischen Institut der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main ausgeführt. Herrn Professor Dr. K. W. Meißner bin ich für seine ständige Unterstützung und Anregung, Herrn Professor Dr. M. Czerny für die freundliche Durchsicht der schriftlichen Arbeit zu aufrichtigstem Danke verpflichtet.

LEBENSLAUF.

Am 28. Juli 1911 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Hüseyin Hüsnü zu Istanbul geboren. Ich besuchte vier Jahre die Volksschule und sieben Jahre die Schule Darüssafaka zu Istanbul, an der ich Sommer 1930 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend studierte ich ein Semester an der Technischen Hochschule Istanbul und kam Januar 1931 nach Deutschland. Seit Sommersemester 1932 studierte ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main Naturwissenschaften. Meine Fächer waren Physik, Chemie und Mathematik. Die zur Vorlage dieser Dissertation notwendigen experimentellen Arbeiten kamen Ende des Jahres 1937 zum Abschluß.

Sadrettin Hüsnü Tunakan.

LEBENSLAUF.

Am 28. Juli 1911 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Hüseyin Hüsnü zu Istanbul geboren. Ich besuchte vier Jahre die Volksschule und sieben Jahre die Schule Darüssafaka zu Istanbul, an der ich Sommer 1930 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend studierte ich ein Semester an der Technischen Hochschule Istanbul und kam Januar 1931 nach Deutschland. Seit Sommersemester 1932 studierte ich an der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt am Main Naturwissenschaften. Meine Fächer waren Physik, Chemie und Mathematik. Die zur Vorlage dieser Dissertation notwendigen experimentellen Arbeiten kamen Ende des Jahres 1937 zum Abschluß.

Sadrettin Hüsnü Tunakan.